

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-204477

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	67/00	9153-4D		
	69/12	9153-4D		
C 0 8 J	5/02	7310-4F		
	5/18	9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21) 出願番号 特願平6-4152

(22) 出願日 平成6年(1994)1月19日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 小川 高志

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 深田 尚平

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 須田 昇一

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 細江 利昭

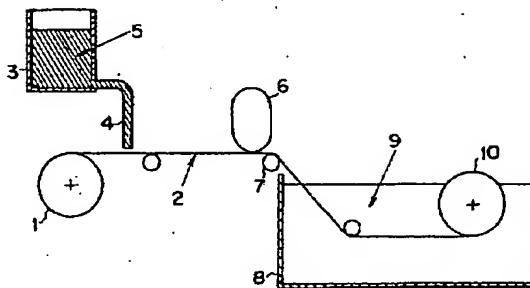
(54) 【発明の名称】 気体分離膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 混合気体の分離濃縮に用いる、膜厚方向に非対称組織を有する有機高分子体による気体分離膜の製造方法を提供する。

【構成】 主溶剤と添加剤からなる溶剤系に、有機高分子体を溶解させた製膜用原液5を、支持基材2の上に塗布した後、塗布層の表面を主溶剤及び添加剤の沸点以上の温度に保持された高温体6に接触させて、塗布層の表面部分の主溶剤及び添加剤を蒸発させる。その後、直ちに、凝固溶液8中に、支持基材2とともに浸漬することによって、支持基材2の上に、有機高分子体の膜を生成させる。

【効果】 緻密な有機高分子体の薄膜の生成が可能となり、選択分離性、ガス透過性、及び、機械的強度を合わせ持つ気体分離膜が製造できる。本発明によって、主溶剤として、従来のハロゲン化炭化水素に代わって、比較的、毒性の低い有機溶媒の使用が可能となった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機高分子体、前記有機高分子体を溶解する主溶剤、前記主溶剤に対して相溶性を有し、かつ、前記有機高分子体を実質的に溶解しない添加剤、及び、前記主溶剤及び前記添加剤のいずれに対しても相溶性を有し、かつ、前記有機高分子体を実質的に溶解しない凝固溶剤、を用いて、

前記主溶剤と前記添加剤からなる溶剤系に、前記有機高分子体を溶解させた製膜用原液を、支持基材上に塗布した後、塗布層の表面を、前記主溶剤及び前記添加剤の沸点以上の温度に保持された高温体に接触させ、

その後、直ちに、前記凝固溶剤中に前記支持基材とともに浸漬することによって、前記支持基材の上に有機高分子体の膜を生成させることを特徴とする、膜厚方向に非対称組織を有する気体分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、混合気体の分離濃縮に用いる気体分離膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機高分子体を用いた気体分離膜については、長年、研究が進められ、種々のものが提案されている。それらの中で、特に、ポリエーテルスルフォンを用いた気体分離膜は、天然ガスから二酸化炭素を分離する選択分離性能に優れ、産業上の要求が高く、その実用化が希求されている。

【0003】 気体分離膜に対しては、天然ガス等の混合気体から、目的のガス成分（例えば二酸化炭素）を選択的に分離する機能と、効率良く目的のガス成分を透過する機能が大きいことが要求される。即ち、選択分離性能と透過性能が共に高いことが重要である。

【0004】 一般に、均質の膜の場合、気体の透過性能は膜厚に反比例する。従って気体分離膜の製造に当たっては、いかに薄く、かつ緻密な膜を生成するかが重要な課題となるが、他方、膜厚の減少に伴い機械的強度が低下するので、実用化可能な膜厚には限界がある。

【0005】 このため、膜の構造を複合化して、選択分離性能に加えて透過性能と機械的強度を両立させる試みが、提案されている。その一例として、有機高分子体の薄膜を多孔質体からなるシート状の支持基材の上に積層する方法がある（例えば、特開昭56-92926号公報、特開昭63-296822号公報）。しかし、薄膜を製造して、それを支持基材上に積層することは容易ではなく、また、支持基材との接着により極薄膜の透過性能が阻害される恐れもある。

【0006】 さらに、この問題を解決する方法として、有機高分子体の膜自体に、高い選択分離性能を有する極く薄い緻密層と、比較的厚く、機械的強度と透過性能を合わせ持つ多孔質層の2層を一体的に生成させた、いわゆる非対称分離膜が発表されている。

【0007】 この様な非対称分離膜は以下の様に製造される。製膜用原液として、膜本体を形成する有機高分子体、有機高分子体を溶解する主溶剤、及び有機高分子体を実質的に溶解しない添加剤を混合した溶液を調製する。この製膜用原液をガラスあるいは不織布等の支持基材の上に延展塗布した後、短時間、放置する。この間に、塗布された製膜用原液の表層から主溶剤及び添加剤が蒸発して、表層に極く薄い緻密層が生成した段階で、塗布膜を支持基材と共に凝固溶剤の中に浸漬する。なお、この凝固溶剤は主溶剤及び添加剤のいずれに対しても相溶性を有する液体である。

【0008】 凝固溶剤の中に浸漬することによって、塗布膜の表層下に残存している添加剤及び主溶剤が凝固溶液中に溶出して、スポンジ状あるいは柱状の多孔質組織（層）が、塗布膜の表層下に形成される。

【0009】 以上の様にして、片側の表面のみに緻密層を有し、この緻密層が同一の有機高分子体の多孔質層で一体的に支持された、（膜厚方向に）非対称組織を有する有機高分子体の気体分離膜が形成される。

【0010】 以上の製膜方法においては、良好な非対称組織を得るためには、支持基材に延展塗布された製膜用原液の表面から、短時間に主溶剤等を蒸発させて、塗布層の表層部分のみに極く薄い緻密層を生成させることが重要な課題となっている。

【0011】 このため、遠赤外線を照射して表層部分から主溶剤を蒸発させる方法（特開昭58-36617号公報）、あるいは、主溶剤として沸点が非常に低く、大きな蒸発速度が期待できるジクロロメタンあるいは1,1,2-トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素を使用して、短時間、空气中に放置することで、表層部分から溶剤を蒸発させる方法（特開昭62-014916号公報）等が提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、遠赤外線を照射する方法では、十分な入熱速度の確保と精密な温度の制御を両立させることが容易ではない。また、低沸点のハロゲン化炭化水素溶剤を使用する方法は、良好な選択分離性能を備えた非対称組織の気体分離膜を製造する方法として、有力な方法ではあるが、近年、これらの溶剤の毒性が問題となっており、環境上、その工業的使用が困難となっている。本発明の目的は、毒性の少ない溶剤を使用して、極く薄い緻密層を有する非対称組織の気体分離膜を安定的に製造する方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】 有機高分子体を、有機高分子体を溶解する主溶剤、及び、主溶剤に対して相溶性を有し、かつ、有機高分子体を実質的に溶解しない添加剤からなる溶剤系に溶解させて、製膜用原液を作成する。

【0014】この製膜用原液を、支持基材上に均一に塗布した後、その塗布層の表面を、主溶剤及び添加剤の沸点以上の温度に保持された高温体に短時間、接触させる。これによって、塗布層の表層部分のみから主溶剤及び添加剤を蒸発させて、塗布層の表層部分に高分子体の緻密な薄膜を生成させる。

【0015】その後、直ちに、主溶剤及び添加剤のいずれに対しても相溶性を有する凝固溶剤の中に、前記支持基材とともに浸漬する。これによって、塗布層の表層下に残存している主溶剤および添加剤が凝固溶剤の中に溶出して、表層下の高分子体の凝固が進行する、この際、主溶剤及び添加剤が溶出した経路が柱状あるいはスポンジ状の空孔として残り、多孔質組織が形成される。

【0016】以上の様にして、前記支持基材の上に、膜厚方向に非対称組織を有する有機高分子体の膜が形成される。この膜を支持基材から剥離の後、乾燥して、あるいは通気性のある支持基材を用いた場合は、支持基材に積層したままで乾燥して、気体分離膜を得る。

【0017】なお、上記の有機高分子体としては、ポリエーテルスルホンが好適であるが、この他に、例えば、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミド、酢酸セルロース、ポリアクリルニトリル等が使用できる。

【0018】有機高分子体を溶解する主溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等の有機溶剤、あるいはこれらの二種以上の混合物が使用できる。有機高分子体の配合量は主溶剤の10~80%である。

【0019】主溶剤に溶解し、かつ、有機高分子体を実質的に溶解しない添加剤としては、例えば、有機高分子体としてポリエーテルスルホンを使用した場合には、蟻酸、酢酸等のカルボン酸類、プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール等の環状アルコール、キシレン、トルエン等のアルキルベンゼン類等、あるいはこれらの二種以上の混合物が使用できる。添加剤の配合量は、主溶剤の3~80%が用いられるが、添加剤の増加に従って、前記の緻密層が薄くなる傾向があるので、製膜用原液中での有機高分子体の分散状態が均一に保たれる限度内で、でき限り添加量は多めに設定する。

【0020】凝固溶剤としては、添加剤に対して強い相溶性を有し、主溶剤に対しても相溶性を有し、かつ、有機高分子体を実質上溶解しない溶剤が用いられる。例えば、有機高分子体としてポリエーテルスルホンを使用し、主溶剤としてジメチルホルムアミド、添加剤としてプロパノールを使用する場合には、凝固溶剤として水が使用される。

【0021】支持基材としては、一般的にはガラス板が用いられるが、連続的に製膜を行うプロセスに適用する場合には、ステンレス、アルミニウム、テフロン等、表

面が平滑な薄板を用いる。さらに、ポリエステルの不織布等のシート状繊維を用いることも可能である。

【0022】有機高分子体を主溶剤及び添加剤からなる溶剤系に溶解させた製膜用原液の、支持基材への塗布量としては、生成される高分子体の分離膜の合計の膜厚が20~300 μ m、望ましくは50~150 μ mとなる様に選択される。

【0023】高温体の表面温度は、主溶剤及び添加剤を短時間の間に蒸発させるために、主溶剤及び添加剤のいずれの沸点よりも高い温度に設定する。望ましくは、二者の内の高い方の沸点よりも20℃~100℃高い温度とする。また、高温体との接触時間は、薄い緻密膜を得るためには短い方が望ましく、例えば、1~10秒程度である。

【0024】

【実施例】本発明の方法による連続製膜装置の概要図を図1に示す。本実施例では、支持基材としてポリエステル不織布を用いている。供給ロール1から供給された支持基材2の上に、原液貯槽3からノズル4を用いて製膜用原液5を均一に塗布する。その後、この塗布層の上面をステンレス製高温体6と接触させて、塗布層の表層部分から主溶剤等を蒸発させる。なお、このステンレス製高温体6は内部にヒータを備え、表面付近に埋込まれた熱電対によって外部表面温度を検出して、その表面温度が一定になる様に制御されている。

【0025】ステンレス製高温体6との接触の直後に、ガイドロール7で導いて、凝固溶液8の中に浸漬させ、表層下に残存している主溶剤等を溶出させる。以上の様にして、支持基材の上に膜厚方向に非対称組織を有する高分子膜を形成させた後、凝固溶液8の貯槽9の中に設置された巻取ロール10によって高分子膜を支持基材とともに巻き取る。その後、高分子膜を支持基材とともに乾燥して、気体分離膜を得る。

【0026】本装置を用いて製造した気体分離膜のデータを以下に示す。使用したポリエーテルスルホンは、ICI社製の商品名VICTREX PES 4800 Pで、主溶剤としてジメチルホルムアミド(沸点153℃)、添加剤としてプロパノール(沸点97℃)、凝固溶液として水を使用した。製膜用原液の配合比は、ポリエーテルスルホンが20重量%、主溶剤が75重量%、添加剤が5重量%であった。

【0027】製膜用原液の塗布厚みを250 μ mとして、高温体の表面温度は200℃に設定し、高温体と塗布膜との接触時間が2秒となる様に、支持基材の送り速度を設定した。

【0028】第2図に、本実施例で製膜された膜厚方向に非対称組織を有する気体分離膜の断面図を示す。表面の緻密層11の厚みは約0.5 μ m、多孔質層12の厚みは約100 μ mであった。この気体分離膜を使用して、二酸化炭素-メタンからなる混合ガスに対する二酸

5

化炭素の選択分離性能を測定したところ、二酸化炭素のメタンに対する分離係数36.5、二酸化炭素のガス透過量 $4.7 \times 10^{-5} \text{ cc (STP) / (cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg)}$ との良好な結果を得た。

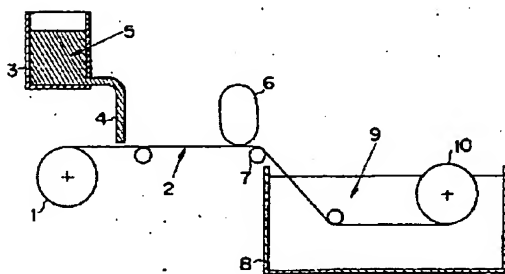
【0029】

【発明の効果】本発明では、塗布膜の表層部分の溶剤等を蒸発させる手段として、高温体との接触伝熱を利用しているので、短時間に塗布膜の表層部分のみから主溶剤及び添加剤を蒸発させることが可能となり、これによって、極く薄い緻密層を有する、非対称構造の気体分離膜の安定的な製造が可能になった。また、主溶剤として環境上問題のあるハロゲン化炭化水素を使用せずに、比較的、毒性の低い有機溶剤の使用が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を適用した、連続製膜装置の概要図。

【図1】



6

【図2】本発明の方法により製造された気体分離膜の断面組織の例。

【符号の説明】

- 1 供給ロール
- 2 支持基材
- 3 原料貯槽
- 4 ノズル
- 5 製膜用原液
- 6 高温体
- 7 ガイドロール
- 8 凝固溶液
- 9 貯槽（凝固溶液槽）
- 10 巻取ロール
- 11 緻密層
- 12 多孔質層
- 13 不織布

【図2】

